

プニクトゲンを含む三元系セリウム化合物の磁性

著者	吉居 俊輔
号	41
学位授与番号	1587
URL	http://hdl.handle.net/10097/38521

氏名・(本籍)	よし い しゅん すけ 吉 居 俊 輔
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第 1 5 8 7 号
学位授与年月日	平成 10 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学位論文題目	プニクトゲンを含む三元系セリウム化合物の磁性
論文審査委員	(主査) 教 授 山 口 泰 男 教 授 倉 本 義 夫, 教 授 小松原武美 助教授 酒 井 治

論 文 目 次

第 1 章	序 論
1.1	はじめに
1.2	Ce化合物の背景
1.3	本研究の背景
1.4	研究目的
第 2 章	試料作製及び結晶構造
2.1	作製方法
2.2	結晶構造
2.3	試料の評価
第 3 章	実験方法
3.1	電気抵抗率
3.2	Hall 効果
3.3	高圧下における電気抵抗
3.4	比 熱
3.5	帯 磁 率
3.6	磁 化
3.7	中性子非弾性散乱
第 4 章	CeRhX系 (X=Bi, Sb, As) の実験結果および考察
4.1	CeRhBi
4.2	CeRhAs
4.3	CeRhX系における基底状態の系統的変化
第 5 章	CePtX系 (X=Sb, As, P) の実験結果および考察
5.1	磁 性
5.2	電 気 伝 導

第6章 その他の物質

6.1 $\text{LaRhBi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0, 0.5$)

6.2 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhAs}$ ($x = 0.25, 0.75, 1$)

第7章 ま と め

付録A 三方晶および六方晶における結晶場 (Ceの場合)

付録B 結晶場準位間の遷移確率 (三方晶, 六方晶)

付録C 点電荷モデルを用いた計算 (その他の場合)

付録D 強磁場における磁気抵抗及びHall係数

付録E 磁性体でのHall効果

論 文 内 容 要 旨

希土類を含む化合物は多種・多様な磁性を示すことから今もなお固体物理の中心課題の一つとして広く研究が行われているが、その中でもセリウム化合物では、多くの物質で高温から近藤効果による異常な振る舞いが観測されるなど一際その特異性が目立つ。そこで本研究では、新物質開発を基本姿勢としてプニクトゲン (Bi, Sb, As, P) を含む三元系セリウム化合物に着目し、試料作製とそれらの基礎物性の測定を中心に研究を行った。特にプニクトゲンを含む化合物は試料作製の困難さのために報告例の少ない系であり、セリウム系に限らず三元系希土類化合物の研究における空白地帯であると言える。

本研究で対象としたのはCeRhX系 ($X = \text{Bi, Sb, As}$) およびCePtX系 ($X = \text{Sb, As, P}$) である。CeRhX系では、近藤格子系において低温でpseudogapが開いた近藤半導体として精力的に研究が行われているCeRhSbを中心として、プニクトゲン置換や圧力の印加による混成の変化によって電子状態が如何に変化していくかを解明し、その系統的な解釈を行うことが目的である。CePtX系では、これまでの研究からプニクトゲンのSb→Asの置換によって磁気異方性が大きく変化することが分かった。そこで、P化合物も含めてこの系における磁性がプニクトゲン置換によって如何に変化するかを調べ、その原因を解明することが目的である。

物質探索を主目的とした研究では試料作製が要となるが、特に本研究では電子系の基底状態に着目していることから、物質の本質的な振る舞いを得るためには試料ができるだけ純良である必要がある。構成元素に蒸気圧の高いプニクトゲンを含むため原料を直接熔解させることはできず、全ての作製において予備反応を行っている。この予備反応物を用いて、多結晶試料はトリアーク熔解により作製を行った。単結晶試料の作製はブリッジマン法により行い、試料の加熱にはタングステンヒーター炉および高周波加熱炉を使用した。この場合、プニクトゲンの蒸発を防ぐため、高融点のモリブデンやタングステンの坩堝に密封して熔解させている。作製した試料については純良化のためにいずれもアニールを行っており、それぞれ効果が見られた。

結晶構造の決定は基本的には粉末試料によるX線回折パターンの解析を中心に行い、単結晶ができたものについてはLaue写真による同定も行った。

各物質の物性については、電気・磁気・熱測定等の基礎物性の測定を中心に行い、さらに必要に応じて高圧・強磁場・極低温下での測定や中性子散乱等より高度な手段を用いて詳細な測定を行った。以下に、CeRhX系とCePtX系のそれぞれについて結果を示す。

◎ CeRhX系 (X = Bi, Sb, As)

新物質であるCeRhBi, CeRhAsの合成に初めて成功し, X線回折パターンの解析からCeRhX系ではいずれも斜方晶 ϵ -TiNiSi型の結晶構造を持つことが明らかとなり, 物性の系統的な研究が可能となった。

多結晶による基礎物性の測定から, CeRhBiは高濃度近藤状態にあって, 金属的な伝導を示しf電子も局在的な性質を持つことが判明した。また, 電子比熱係数は $620 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ と大きい値を示し重い電子状態にあり, Coqblin-Schriefferモデルを用いた比熱の解析からは近藤温度が9 K程度であると考えられる。一方, CeRhAsでは低温でactivation型の電気伝導 ($\Delta \sim 80 \text{ K}$) を示すことや電子比熱係数が $0 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ と見積もられることから, 低温でエネルギーギャップが開いていると考えられる。さらに, 帯磁率からは磁気モーメントが大きく抑えられていて価数揺動の非常に強い状態にあることが分かった。

X = Bi, Asの結果に加えて, $\text{CeRhBi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{CeRhAs}_{1-y}\text{Sb}_y$ の結果も合わせて考えた場合, プニクトゲンをBi \rightarrow Sb \rightarrow Asと置換することによってCeRhXの電子状態は金属的な伝導からエネルギーギャップを持った半導体的な伝導へと連続的に変化し, これに伴ってf電子は局在的な状態から価数揺動の強い状態へと連続的に変化することが分かった。これらの変化は混成の変化と深く関係していることが電気抵抗の振る舞いから示唆される。すなわち, 電気抵抗において高温領域ではいずれも高濃度近藤物質に特徴的な振る舞いを示しブロードなピークが観測されるが, プニクトゲンの置換 (Bi \rightarrow As) によってこのピークが高温側にシフトする。つまり, 格子体積の減少に伴って混成が強くなっていると言え, 低温におけるCeRhSb \rightarrow CeRhAsでのエネルギーギャップの増加はこの混成の増加と密接に関係していると考えられる。

格子体積の増加に伴う混成の変化に関連してCeRhAsにおいて圧力下での電気抵抗の測定を行った結果, 1.5 GPaでは常圧に比べてギャップが増加し ($\Delta \sim 90 \text{ K}$), プニクトゲン置換による体積減少の効果と同様の効果をもたらすことが明らかとなった。しかしながら, 1.5 GPa以上の圧力下では圧力の増加と共にギャップは急激に消失していき, chemical pressureとexternal pressureのエネルギーギャップに対する効果はこの系では完全には一致しないと言える。

◎ CePtX系 (X = Sb, As, P)

CePtSb, CePtAs, CePtPの単結晶の作製に成功した。特にCePtAs, CePtPについては本研究で初めて合成された物質である。X線回折パターンの解析から, CePtAs, CePtPではCePtSb (六方晶LiGaGe型でCeのサイトは1つ) とはわずかに異なるYPtAs型 (六方晶) の結晶構造を持ち, Ceには2つのサイトがあることが判明した。

◇ 磁 性

各物質ともf電子は局在的な振る舞いを示し低温で磁気秩序を示すが, プニクトゲンの置換によって磁性状態は大きく変化することが分かった。

CePtSbは $T = 4.5 \text{ K}$ で磁気相転移を示すが, 転移温度以下での磁化過程から磁化容易軸はc面内にあって非常に磁気異方性が強く, 磁気モーメントがこの方向に揃った単純な強磁性体である。一方, CePtAsやCePtPでは状況が大きく異なり異常な磁性を示す。CePtAsは $T = 1 \text{ K}$ で反強磁性磁気秩序を示し, それ以下の温度ではメタ磁性的な磁化過程を示し, c面内とc軸方向の異方性は小さくなっている。さらにCePtPでは $T = 3.1 \text{ K}$ および 1 K で二段階の磁気相転移が観測され, Phase II ($1 \text{ K} < T < 3.1 \text{ K}$) では強磁性, Phase III ($T < 1 \text{ K}$) では反強磁性状態にあることが明らかとなった。この場合, CePtSbとは逆に磁化容易軸はc軸方向にあって強い異方性を示す。Phase IIIでは, c軸方向の磁化過程において低磁場側でメタ磁性的な振る舞いが見られると共に, 磁場の増加に伴って多段の折れ曲がり性を示しながら増加し, $H = 3 \text{ T}$ 以上の高磁場側では Ce^{3+} イオン ($J = 5/2$) の飽和磁化に達する。

また、CePtAsとCePtPの比熱やエントロピーでは、磁気転移温度よりもかなり高温から短距離の磁気相関が発達していることが示唆される。このような振る舞いは二次元系の磁性体に特徴的なものであり、異方性の強い交換相互作用が働いているとも考えられる。

磁化容易軸の大きな変化（c面（CePtSb）→c軸（CePtP））に伴って常磁性領域でも帯磁率の異方性は大きく変化する。CePtSbでは中性子散乱の測定により決定された結晶場状態によってこの異方性が良く説明できることから、CePtX系における異方性の変化は結晶場の変化によって説明されることが考えられる。また、CePtAs、CePtPにおける中性子非弾性散乱の実験では、結晶場分裂によると考えられる複数のピークが観測された。

CePtX系における結晶場の変化を考察するために $\text{Ce}^{3+}\text{Pt}^0\text{X}^{3-}$ とした点電荷モデルを用いて結晶場の計算を行ったところ、観測値よりもかなり大きな結晶場分裂が見積もられることから、実際には結晶場の影響はかなり抑えられていると考えられる。一方、異方性の系統的な変化に関しては、点電荷モデルで計算される波動関数によって定性的には説明できることが分かった。

◇ 電気伝導

CePtX系では電気抵抗においても大きな異方性が観測された。この起因を調べるためにCePtAsおよびLaPtAsで横磁気抵抗の測定を行った結果、c軸方向に開いた軌道を持つフェルミ面が存在することが示され、LaPtAsのバンド計算と一致することが判明した。これにより、CePtX系に見られる電気伝導の異方性は主としてこのようなフェルミ面の形状に起因することが明らかとなった。しかしながら、CePtAsのHall効果で見られる異方的な振る舞いはフェルミ面の形状だけでは説明がつかず、磁性の影響（異常Hall効果）を考慮する必要があると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本研究では希土類化合物の磁性研究のうち、試料作成が難しく、従来あまり研究がなされていなかった三元系プニクトゲン化合物から二つの系統の化合物群を選んで実験研究を行った。一つはCeRhX系 ($X = \text{As, Sb, Bi}$) であり、もう一つはCePtX系 ($X = \text{P, As, Sb}$) である。

CeRhSbは電気伝導の特異な振る舞いによって注目を集めている化合物である。その電気抵抗は高温で金属的であり高濃度近藤効果による極小を経て低温で小さくなるが最低温では近藤状態にギャップが開く近藤半導体として知られている。本研究では新物質CeRhAsおよびCeRhBiを合成し、これらがCeRhSbと同じ結晶構造を取ることを見いだした。これによりプニクトゲンのみを変えたCeRhX系での系統的な研究が可能となった。電気抵抗、比熱、帯磁率等の測定から、プニクトゲンを $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{As}$ と置換することによってCeRhXは金属的な伝導からエネルギーギャップを持った半導体的な伝導へと連続的に変化し、これに伴ってCeのf電子は、局在的な状態から価数揺動の強い状態へと連続的に変化することを見いだした。プニクトゲンを変えていった格子の縮みに伴って隣接原子との混成が強くなり、そのためにギャップが開いていくという形が見えてくる。

CePtX系 ($X = \text{P, As, Sb}$) ではプニクトゲンを変えていったときの磁気異方性の変化に注目した。新しく合成したCePtPおよびCePtAsを含むこの系の3物質について単結晶を作成した。CePtPおよびCePtAsはCePtSbの格子が2倍に重なった形ではあるが大変よく似た六方晶である。いずれも低温で磁気秩序を示すが、CePtPの磁化容易軸がc軸であるのに対し、CePtSbではc面が磁化容易方向となっており、CePtAsではその両者の中間にあることを見いだした。また、これを定性的に説明する結晶場の計算を行っている。

以上の如く本研究では三元系希土類化合物について新物質を合成し、プニクトゲンを変えた系統的な研究によって一群の化合物についてその本質を明らかにした。これらの知見は今後この方面の研究に資するところ大であり、吉居俊輔が自立して研究活動を行うに必要な研究能力と学識を有することを示している。よって吉居俊輔提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。